# Rec'd PCT/PTO 0 4 MAY 2005

PCT/JPC3/14728

## 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

19.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年11月21日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2002-338173

[ST. 10/C]:

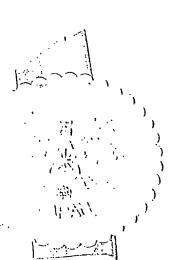
[JP2002-338173]

RECEIVED 15 JAN 2004

WIPO PCT

出 願 Applicant(s):

三桜工業株式会社



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月25日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】

特許願

【整理番号】

13810201

【提出日】

平成14年11月21日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

F16L 11/04

【発明の名称】

多層チューブ

【請求項の数】

7

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県古河市鴻巣758 三桜工業株式会社内

【氏名】

佐藤正臣

【特許出願人】

【識別番号】

390039929

【住所又は居所】

茨城県古河市本町4丁目2番27号

【氏名又は名称】

三桜工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100075812

【弁理士】

【氏名又は名称】

吉 武 賢 次

【選任した代理人】

【識別番号】

100091982

【弁理士】

【氏名又は名称】 永

k 井 浩 之

 $\blacksquare$ 

【選任した代理人】

【識別番号】

100096895

【弁理士】

【氏名又は名称】

岡

淳 平

【選任した代理人】

【識別番号】

100105795

【弁理士】

【氏名又は名称】 名

塚

聡

【選任した代理人】

【識別番号】

100106655

森

【弁理士】

【氏名又は名称】

秀 行

【選任した代理人】

【識別番号】

100117787

【弁理士】

【氏名又は名称】 勝

沼

宏 仁

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

087654

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要



#### 【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層チューブ

【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、

前記複数の樹脂層は、少なくとも2層以上の低透過性樹脂層を有し、その各々 が異なる低透過性樹脂材料からなることを特徴とする多層チューブ。

#### 【請求項2】

前記低透過性樹脂層は、それぞれエチレンテトラフロロエチレン(ETFE) 、リキッドクリスタラインポリマー(LCP)、ポリフェニレンサルファイド( PPS)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、ポリブチレンナフタレート (PBN)から選択した低透過性樹脂材料からなることを特徴とする請求項1に 記載の多層チューブ。

#### 【請求項3】

エチレンテトラフロロエチレン(ETFE)、リキッドクリスタラインポリマー(LCP)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、ポリブチレンナフタレート(PBN)のうち、何れかの樹脂を粉砕し、混合物としてそれ以外の任意の熱可塑性樹脂に混ぜ合わせた樹脂からなる低透過性樹脂層を有することを特徴とする請求項1に記載の多層チューブ。

#### 【請求項4】

熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、

前記樹脂層は、少なくとも2層以上の低透過性樹脂層を有し、そのうち、一層を構成する熱可塑性樹脂がエチレンテトラフロロエチレン(ETFE)、リキッドクリスタラインポリマー(LCP)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、ポリブチレンナフタレート(PBN)のいずれかであることを特徴とする多層チューブ。

#### 【請求項5】



前記樹脂層のうち最内層が、エチレンテトラフロロエチレン(ETFE)からなる低透過性樹脂層であることを特徴とする請求項4に記載の多層チューブ。

#### 【請求項6】

熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層チュー プにおいて、

前記樹脂層のうち、2つの樹脂層が低透過性樹脂層からなり、これらの低透過性樹脂層が次のa)乃至e)のいずれかに該当することを特徴とする多層樹脂チューブ。

- a) エチレンテトラフロロエチレン(ETFE) とからなる低透過樹性樹脂層と、エチレンビニルアルコール(EVOH) からなる低透過性樹脂層、
- b) エチレンテトラフロロエチレン(ETFE)からなる低透過性樹脂層と、ポリフェニレンサルファイド(PPS)とからなる低透過性樹脂層、
- c) リキッドクリスタラインポリマー(LCP)からなる低透過性樹脂層とエチレンテトラフロロエチレン(ETFE)からなる低透過性樹脂層、
- d) ポリブチレンナフタレート (PBN) からなる低透過性樹脂層と、エチレンテトラフロロエチレン (ETFE) からなる低透過性樹脂層、
- e) ポリブチレンナフタレート(PBN)からなる低透過性樹脂層と、ポリフェニレンサルファイド(PPS)からなる低透過性樹脂層。

## 【請求項7】

前記低透過性樹脂層のうち、一層は導電性材料を含有し、最内層の樹脂層を構成することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかの項に記載の多層チューブ。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

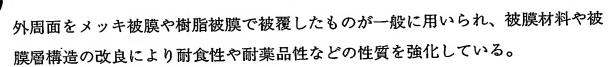
【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車の燃料配管に用いられる多層チューブに係り、特に、燃料に対する低透過性能を格段に向上させ得る多層チューブに関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、自動車の燃料配管に用いられるチューブとしては、金属製のチューブの



## [0003]

近年、この種の燃料配管用のチューブとしては、上記の金属製のチューブの他に、樹脂チューブが用いられるようになってきている。樹脂チューブは、金属チューブと違って錆びることがなく、また、加工が容易、設計上の自由度が大きく、軽量であるなどの数々の利点がある。

#### [0004]

樹脂チューブを燃料配管に用いる場合に一番の問題となる点は、ガソリンに対 する低透過性能が低いということである。

従来技術に係る多層樹脂チューブの中には、低透過性能を向上させるため、ガソリンに接触する最内層を低透過性の樹脂から形成し、その外側に接着層を介して最外層にポリアミド樹脂などを用いた多層チューブがある。

#### [0005]

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近時、欧米では、環境問題との関係から、燃料配管について燃料透過性能に対する規制がますます強化されてきており、従来の多層チューブでは、低透過性能に限界があり、規制をクリアすべく、樹脂チューブの低透過性能の強化が急務になっている。

## [0006]

そこで、本発明の目的は、前記従来技術の有する問題点を解消し、従来の多層 チュープでは得られなかった格段の低透過性能を得ることができるようにした多 層チューブを提供することにある。

## [0007]

## 【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するために、本発明は、熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、前記複数の樹脂層は、少なくとも2層以上の低透過性樹脂層を有し、その各々が異なる低透過性樹脂材料からなることを特徴とするものである。



また、本発明は、熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂被膜からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、前記樹脂層は、少なくとも2層以上の低透過性樹脂層を有し、そのうち、一層を構成する熱可塑性樹脂がエチレンテトラフロロエチレン(ETFE)、リキッドクリスタラインポリマー(LCP)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、ポリブチレンナフタレート(PBN)のいずれかであることを特徴としている。

#### [0009]

さらに、本発明は、熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造 を有する多層チューブにおいて、

前記樹脂層のうち、2つの樹脂層が低透過性樹脂層からなり、これらの低透過性樹脂層が、

- a) エチレンテトラフロロエチレン(ETFE)とからなる低透過樹性樹脂層と、エチレンビニルアルコール(EVOH)からなる低透過性樹脂層、
- b) エチレンテトラフロロエチレン (ETFE) からなる低透過性樹脂層と、ポリフェニレンサルファイド (PPS) とからなる低透過性樹脂層、
- c) リキッドクリスタラインポリマー(LCP)からなる低透過性樹脂層とエチレンテトラフロロエチレン(ETFE)からなる低透過性樹脂層、
- d) ポリブチレンナフタレート (PBN) からなる低透過性樹脂層と、エチレンテトラフロロエチレン (ETFE) からなる低透過性樹脂層、
- e)ポリブチレンナフタレート (PBN) からなる低透過性樹脂層と、ポリフェニレンサルファイド (PPS) からなる低透過性樹脂層、
- のうち、a) 乃至e) のいずれかに該当することを特徴とするものである。

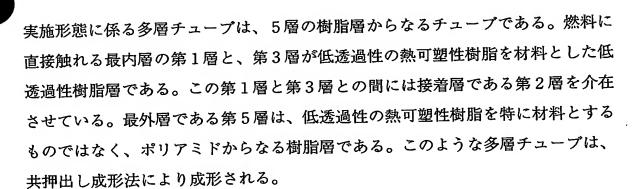
## [0010]

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明による多層チューブの一実施形態について、添付の図面を参照しながら説明する。

## 第1実施形態

図1は、本発明の第1実施形態による多層チューブの横断面を示す。この第1



#### [0011]

低透過性樹脂層の材料となる熱可塑性樹脂として好適なものには、エチレンテトラフロロエチレン(ETFE)、リキッドクリスタラインポリマー(LCP)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などを挙げることができる。

#### [0012]

第1層の材料と第3層の材料には異なる種類の低透過性樹脂が用いられる。例えば、第1層の材料に、レギュラーガソリンに対して低透過性の大きなエチレンテトラフロロエチレン(ETFE)を用いるとすれば、第3層の材料には、アルコール混合ガソリンに対して低透過性の大きなエチレンビニルアルコール(EVOH)というように、低透過特性の異なる材料が組み合わされる。

#### [0013]

また、材料にリキッドクリスタラインポリマー(LCP)を主体に用いる場合、LCPの粉砕粉をPA11、PA12、ETFE、PPS、PBN、EVOH、その他の熱可塑性樹脂に混合した樹脂を材料とすることにより、共押出をするときの樹脂の温度管理が容易になる。すなわち、LCP単独では、他の樹脂に比べて融点が著しく高いため、共押出の際の温度管理が困難になるが、LCPの粉砕粉と混合することにより、かかる欠点を解消できる。

## [0014]

この低透過性樹脂の混合物については、LCPに限らず、LCP、ETFE、PPS、PBN、EVOHのうち、いずれかの樹脂を粉砕したものをそれ以外の任意の熱可塑性樹脂に混合した樹脂を用いることができる。



#### [0015]

次に、図2は、5層の樹脂層からなるチューブの構成例を示す横断面である。 この多層チューブでは、最内層の第1層と最外層の第5層が異なる種類の低透過 性熱可塑性樹脂からなる層で、第3層が低透過性のない樹脂層、第2層、第4層 が接着層から構成されている。

#### [0016]

このように最内層の第1層を低透過性樹脂層として構成した場合、他方の低透 過性樹脂層は、第3層でも、第5層のいずれであってもよい。

#### [0017]

第1層には、材料の低透過性熱可塑性樹脂にカーボン等の導電性フィラーを混入した物を用いることで、低透過性でかつ導電性を付与するようにしてもよい。 そうすることにより、燃料と第1層との間の摩擦により生じる静電気を外部に逃がすことができる。

#### [0018]

第1層を導電性とした場合、低透過性樹脂層である第5層には導電性は付与しない。第1層は、導電性を付与したことにより、低透過性能が低下するが、第5層で低透過性能を十分にカバーすることができ、チューブ全体としての低透過性能には、導電性の影響を最小限にすることができる。

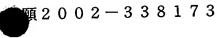
#### [0019]

## 第2実施形態

次に、図3は、本発明の第2の実施形態による多層チューブの横断面を示す。 この第2実施形態に係る多層チューブは、6層の樹脂層からなるチューブである

## [0 0.2 0]

最内層の第1層は、非低透過性の熱可塑性樹脂、例えば、ポリアミドにカーボン等のフィラーを混合して導電性を付与した樹脂層である。第2層と第4層が低透過性の熱可塑性樹脂を材料とした低透過層である。第3層と第5層が接着層である。最外層である第6層は、低透過性の熱可塑性樹脂を特に材料とするものではなく、ポリアミドからなる樹脂層である。このような6層からなるチューブは



、共押出し成形法により成形される。第2層の材料と第4層の材料には異なる種 類の低透過性樹脂が用いられる点は、第1実施形態と同様である。

#### [0021]

低透過樹脂層の材料となる熱可塑性樹脂として好適なものには、エチレンテト **ラフロロエチレン(ETFE)、リキッドクリスタラインポリマー(LCP)、** ポリフェニレンサルファイド (PPS) 、ポリブチレンナフタレート (PBN) 、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などを挙げることができる。

#### [0022]

また、各低透過樹脂層の樹脂としては、上記の熱可塑性樹脂を単独に用いる他 、何れかの樹脂の粉砕粉をそれ以外の任意の熱可塑性樹脂に混合したものを材料 としてもよい。

#### [0023]

以上のように構成される多層チューブによれば、第1層で静電気を逃がすため に導電性を確保し、第2層、第4層で二重に低透過性樹脂層を設けることができ 、しかも、それぞれ異なる低透過特性を持つようにすることができる。

#### [0024]

次に、図4は、6層の樹脂層からなる多層チューブの構成例を示す横断面であ る。この多層チューブでは、最内層の第1層が低透過性熱可塑性樹脂にカーボン 等のフィラーを混入した材料からなる層である。その他の層は図3の多層チュー ブと同様である。この多層チューブによれば、導電性とともに、より低透過性能 を向上させることができる。

## [0025]

#### 【実施例】

次に、図3の第2実施形態について、第2層と第4層の低透過性樹脂層の材料 に図5に示す材料の組合せを用いた実施例について説明する。

各実施例において、チューブの内径は6.0㎜、第1層(ポリアミド)の肉厚 が0.2mm、第2層の肉厚が0.1mm、第3層(接着層)の肉厚が0.1mm、第 4層の肉厚が0.2mm、第5層(接着層)の肉厚が0.1mm、第6層(ポリアミ ド) の肉厚が 0.3 mである。



#### [0026]

透過性試験の媒体として、レギュラーガソリンと、アルコール混入ガソリンを用い、CARB DBLで規定されている燃料透過性試験を行った。◎、○、△は、低透過性能の評価を示す。

◎は、レギュラーガソリン、アルコール混入ガソリンの両者に対して低透過性 能に優れていたことを示す。

○は、レギュラーガソリンに対して、低透過性能に優れていたことを示す。△は、アルコール混入ガソリンに対して、低透過性能に優れていたことを示す

#### [0027]

全体としての傾向は、低透過性樹脂層のうち、一層をLCPとするチューブは、媒体を選ばず低透過性能の向上を図ることができる。また、一層をEVOHとするチューブは、アルコール混入ガソリンに対して低透過性能の向上がみられる

## [0028]

0

二層のうち一層(好ましくは第1層)をETFEとすることで、本来、レギュラーガソリンに対する低透過性能の向上に実績があり、アルコールに対して弱かったETFEの性質を、他の層をPPS、PBN、LCPのいずれかを用いることで補完して、燃料の種類を選ばない低透過性能とすることができることがわかる。

## [0029]

また、アルコール混入ガソリンに対して弱くレギュラーガソリンに対して強い EVOHと他の樹脂PPS、LCPのいずれかを組合わせることで、燃料の種類を選ばない低透過性能とすることができることがわかる。

## [0030]

なお、これらの樹脂の組合せの中で、最もよい低透過性能を発揮したのは、P PSとLCPの組合せであった。

## [0031]

## 【発明の効果】



以上の説明から明らかなように、本発明によれば、従来の多層チューブでは得られなかった抜群の低透過性能を得ることができ、また、低透過性樹脂の組合せにより、特定の燃料に対する低透過性能を向上させたり、特定の燃料に対して低透過性能の弱い樹脂の透過性能を補完したり、あるいは、低透過性とともに伝導性を付与したりというように、多面的な低透過性能の強化を実現することができる。

## 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の第1実施形態による多層チューブの横断面図。

#### 【図2】

第1実施形態の他の構成例の多層チューブを示す横断面図。

#### 【図3】

本発明の第2実施形態による多層チューブの横断面図。

#### 【図4】

第2実施形態の他の構成例の多層チューブを示す横断面図。

#### 【図5】

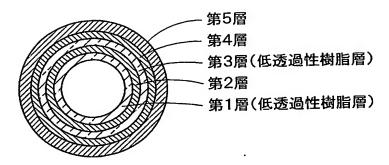
実施例に係る多層チューブの透過性試験の結果を示す図。



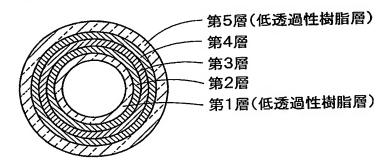
#### 【書類名】

図面

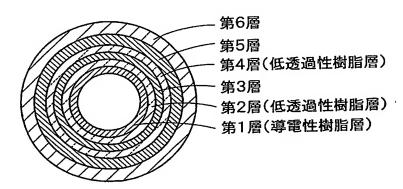
## 【図1】



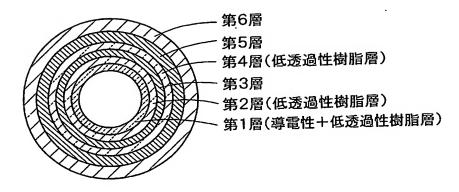
## 【図2】



## 【図3】

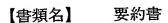






【図5】

ETFE	PPS	EvOH	PBN	LCP	PVDF
	0	Δ	0	0	Δ
() ()		0	0	0	0
Δ	0		Δ	0	Δ
0	0	Δ		0	0
0	0	0	0		0
Δ	0	Δ	0	0	
	<ul><li>Φ</li><li>Δ</li><li>Θ</li></ul>			<ul> <li>Θ</li> <li>Δ</li> <li>Θ</li> <li>Δ</li> <li>Θ</li> <li>Δ</li> <li>Θ</li> <li>Δ</li> <li>Θ</li> <li>Δ</li> </ul>	O Δ O O O O O O O O O O O O O O O O O



【要約】

【課題】 従来の多層チューブでは得られなかった格段の低透過性能を得ることができるようにした多層チューブを提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、複数の樹脂層のうち、少なくとも2層以上の低透過性 樹脂層を有し、その各々を異なる低透過性樹脂材料から構成する。

【選択図】 図1

特願2002-338173

出願人履歴情報

識別番号

[390039929]

1. 変更年月日 [変更理由]

住所氏名

1994年 1月14日

住所変更

茨城県古河市本町4丁目2番27号

三桜工業株式会社

## This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER.

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.